Ueber einige Derivate

des

Dimethyl- und Diaethyltolylphosphins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Moritz Georg Miething

aus Meissen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken seines Vaters

und

seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0031

Einleitung.

Die Geschichte der Phosphine mit aromatischen Radikalen beginnt mit der Darstellung des Phenylphosphorchlorürs durch A. Michaelis[1], welcher dasselbe beim Hindurchleiten der Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr in einem besonders construirten Apparate erhielt. Die Homologen des Phenylphosphorchlorürs, die Chlorphosphine, wurden später von demselben Chemiker erhalten u. z. entweder durch Einwirkung der Quecksilberverbindungen auf Phosphortrichlorid[2] nach der Gleichung:

$$Hg(C_6H_5)_2 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HgCl(C_6H_5),$$

oder durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[3]. Das Phenylphosphorchlorür und seine Homologen verhalten sich vielen Reagentien gegenüber noch ganz ähnlich, wie das Phosphortrichlorid. Es lassen sich z. B. die Chloratome gegen Alkyle ersetzen:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Hierdurch ist die Synthese der sogenannten gemischten tertiären Phosphine gegeben, d. h. derjenigen, welche

[1] Ber. d. chem. Ges. VI, 602.

[2] Ber. d. chem. Ges. VIII, 922.

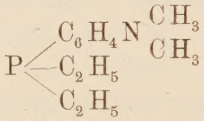
[3] Panek, Inaug.-Dissert., Frbrg. 1881.

gleichzeitig aromatische und aliphatische Reste am Phosphor gebunden enthalten. In der That ist auch bereits eine grössere Zahl derartiger Phosphine von A. Michaelis und seinen Schülern erhalten und untersucht worden.

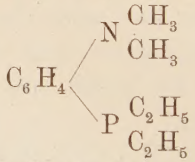
So stellte L. Czimatis[1] das Dimethyl- und Diäthyltolyl- und das Dimethyl- und Diäthylxylylphosphin dar. Alle diese Basen addiren direct Jodalkyl und gehen dadurch in die entsprechenden Phosphoniumverbindungen über, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd die freien Phosphoniumbasen abgeschieden werden.

Mit Schwefelkohlenstoff entstehen charakteristisch rothgefärbte Doppelverbindungen, welche zuerst von A. W. Hofmann[2] bei dem Trimethyl- und Triäthylphosphin beobachtet waren. Indessen sind diese Doppelverbindungen der gemischten Phosphine vornehmlich nur dann isolirbar, wenn das Phosphin Methylgruppen enthält.

Im Jahre 1888 wurde von A. Michaelis und Ad. Schenk[3] ein gemischtes Phosphin von der Formel



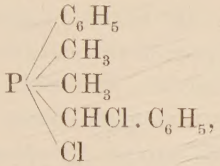
erhalten, in welchem sich der dialkylirte Anilinrest genau wie Phenyl und dessen Homologen verhält. Die Verbindung kann als ein dem Phenylendiamin nahestehendes, substituirtes gemischtes Aminphosphin aufgefasst werden.



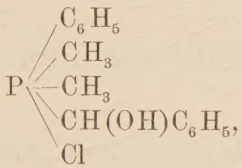
O. Holle[4] untersuchte im Jahre 1892 die Einwirkung von Benzalchlorid und Benzaldehyd auf Dimethyltolylphos-

[1] Czimatis, Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.
[2] Annal. Chem. u. Pharm., 1. Suppl.-Bd., pag. 26.
[3] Ber. d. chem. Ges. XXV, 1597 u. ff.
[4] Ber. d. chem. Ges. XXV, 1518 u. ff.

phin. Bei Anwendung des ersteren entstand wahrscheinlich ein Körper von der Formel

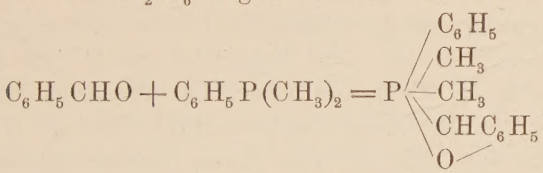


den er jedoch nicht isoliren konnte. Mit Wasser entstand daraus, unter Austritt von HCl, die Verbindung

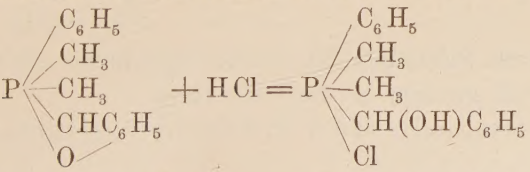


welche mit Platinchlorid ein Doppelsalz bildete und als solches von ihm analysirt wurde.

Benzaldehyd und Dimethylphenylphosphin wirken bei Gegenwart von Al_2Cl_6 folgendermassen aufeinander:



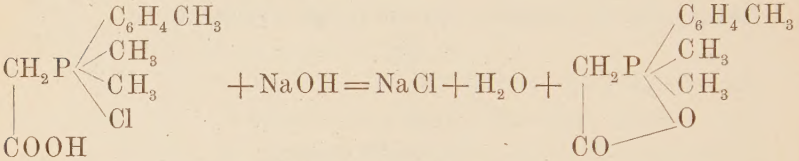
Das entstehende Product nimmt die Elemente der Salzsäure auf und geht dadurch gleichfalls in die obige, mit Benzalchlorid und Wasser erhaltene Verbindung über:



Diäthylphenylphosphin reagirt wesentlich träger, während sich die Arsinverbindung ganz wie das Phosphin verhält.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis habe ich das Dimethyl- und Diäthyltolylphosphin, welche

beide, wie bereits erwähnt, von Czimatis[1] dargestellt sind, nach einigen Richtungen hin genauer untersucht und unter anderen auch die Verbindungen derselben mit Chloressigsäure und Chloressigsäureäthylester. Ich gelangte dabei zu dem Dimethyl- und Diäthyltolylphosphorbetain, welches sich als Einwirkungsproduct von Natriumcarbonat, Natronlauge oder Silberoxyd auf diese Verbindungen nach folgender Gleichung bildet:



Analoge Verbindungen sind schon früher erhalten worden, doch glaube ich, davon Abstand nehmen zu können, im Nachfolgenden eine Literaturübersicht über die Geschichte der Phosphorbetaine zu geben, da dieselben bereits von A. v. Gimborn[2] und auch von H. Klatt[3] in den Einleitungen zu ihren Inaugural-Dissertationen zusammengestellt worden ist. Nur Folgendes möchte ich kurz erwähnen: A. W. Hofmann[4] erhielt im Jahre 1862 durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Trimethylphosphin das Chlorid einer Base, dessen Bildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$P(CH_3)_3 + CH_2Cl.COOC_2H_5 = CH_2P\begin{matrix}(CH_3)_3\\Cl\end{matrix}$$
$$|$$
$$COOC_2H_5.$$

Durch Behandeln des Reactionsproductes mit feuchtem Silberoxyd gewann er die freie Base.

A. Michaelis und A. v. Gimborn[5] erhielten im Jahre

---

[1] Czimatis, Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.
[2] A. v. Gimborn, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.
[3] H. Klatt, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.
[4] Lond. R. S. Proc. XI, 525; Cpt. r. LIV, 252, B. 1862, 333.
[5] A. v. Gimborn, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

1891 auf analoge Weise die entsprechende Triphenylverbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_2P\overset{Cl}{(C_6H_5)_3} \\ | \\ COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Die Behandlung dieses Körpers mit feuchtem Silberoxyd ergab indessen ein ganz anderes Resultat, indem das Triphenylphosphinhydroxyd gebildet wurde, und die Einwirkung nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$2\begin{matrix} CH_2P\overset{Cl}{(C_6H_5)_3} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + AgO + 3H_2O = 2(C_6H_5)_3{=}P{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2AgCl + 2CH_3COOC_2H_5.$$

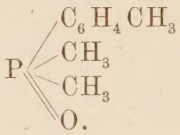
Natronlauge oder Sodalösung dagegen wirkten in der Weise ein, dass das freie Betain entstand:

$$\begin{matrix} CH_2P\overset{Cl}{(C_6H_5)_3} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} CH_2P(C_6H_5)_3 \\ | \quad | \\ C{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \end{matrix} + NaCl + C_2H_5OH.$$

Auch ich habe das Verhalten der von mir dargestellten Dimethyl- und Diäthyltolylphosphorbetainester diesen Basen gegenüber studirt und gebe das Resultat bei Besprechung der einzelnen Körper, in die einzutreten mir nunmehr vergönnt sei.

Experimenteller Theil.

Para-Dimethyltolylphosphinoxyd.



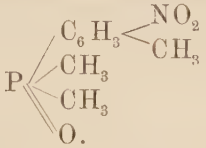
Das nach den Angaben von A. Michaelis und Czimatis[1] dargestellte Para-Dimethyltolylphosphin wurde in viel Wasser suspendirt und allmählich unter gutem Umschütteln etwas mehr als, die berechnete Menge Quecksilberoxyd hinzugefügt.

Nachdem fast alles Oxyd zu Quecksilber reducirt und der Geruch des Phosphins beinahe verschwunden war, wurde filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches im Exsiccator leicht zu einer strahlig krystallinischen, äusserst hygroskopischen Masse erstarrt.

Auf dem Thonteller werden die Krystalle rein weiss und haben dann den Schmelzpunkt 95°. Die Quecksilberchloriddoppelverbindung erwies sich als identisch mit der von Czimatis erhaltenen. Schmelzpunkt 156°.

[1] Czimatis, Inaug.-Dissert., Tübingen 1882.

Para-Dimethylnitrotolylphosyhinoxyd.



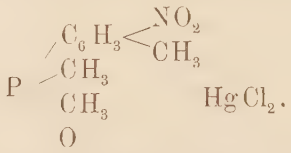
Da rothe, rauchende Salpetersäure keine Einwirkung auf das Para-Dimethyltolylphosphinoxyd erkennen liess, wurde die Verbindung in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen. Durch reichliche Entwickelung rother Dämpfe und auftretende Braunfärbung war hier die Reaction deutlich wahrzunehmen. Nach Vollendung derselben wurde eine Probe der sauren Flüssigkeit in Wasser eingetragen, doch schied sich dabei ein Nitrokörper nicht aus. Es war also anzunehmen, dass das entstandene Nitroproduct in Wasser löslich war.

Ich trug deshalb die ganze Menge in Wasser ein und neutralisirte erst mit Natronlauge und zuletzt mit Natroncarbonat. Beim Eindampfen der Lösung schied sich, gleichzeitig mit den anorganischen Salzen, schon in der Wärme ein braunes Oel in grossen Tropfen aus, welche auf der concentrirten Salzlösung umherschwammen. Nach dem Eindampfen bis zur völligen Trockne wurde die Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand war ein braunes Oel, welches in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther unlöslich ist. Die concentrirte wässrige Lösung desselben schied nach längerem Stehen (6 Wochen) schöne, braune Krystalle aus. Dieselben schmolzen bei 175° und verpufften, auf offener Flamme schnell über den Schmelzpunkt erhitzt.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,1834 g,
gef. N = 10,6 ccm,
gef. N = 6,69 %, ber. = 6,57 %,
Barom.: 759 mm, Therm.: 17°.

Para-Dimethylnitrotolylphosphinoxyd-quecksilberchlorid.



Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Nitrokörpers Quecksilberchlorid, so entsteht diese Doppelverbindung in nicht zu verdünnter Lösung als schwachgelber, krystallinischer Niederschlag. Derselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen weissen Nadeln aus. Schmelzpunkt 127°.

Quecksilberbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,4686 g,

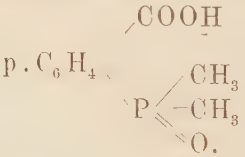
gef. HgS = 0,2254 g,

gef. Hg = 41,46 %, ber. = 41,32 %.

Mit Platinchlorid konnte nichts Krystallinisches erhalten werden.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der Nitroverbindung schied sich, schon in der Kälte, ein Goldspiegel ab.

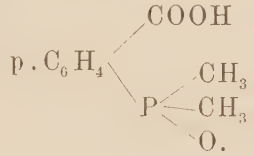
Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure.



In die ganz verdünnte wässrige, schwach alkalische Lösung des Para-Dimethyltolylphosphinoxydes wurde nach und nach soviel Kaliumpermanganatlösung eingetragen, als die CH_3 Gruppe des Tolyls zur Oxydation bedurfte. Die Temperatur wurde dabei auf 50–60° gehalten. Bei Anwendung von etwa 5 g des Oxydes war die Oxydation in 3—4 Tagen vollendet. Nach Entfernung des Braunsteins und Eindampfen der Lösung unter Salzsäurezusatz

wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Bei einiger Concentration schied sich bereits aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten ein Theil des Oxydationsproductes in farblosen Krystallen aus, welche durch Zusatz von Aether noch bedeutend vermehrt wurden. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Alkohol und Aether zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 240°. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther.

Die Analyse bestätigte die Formel:



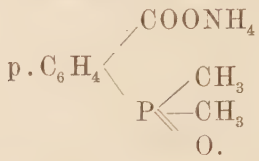
Analyse:

Angew. Subst.: = 0,2105 g,
gef. CO_2 = 0,4192 g,
gef. H_2O = 0,1063 g,
gef. C = 54,31 %, ber. C = 54,54 %,
gef. H = 5,61 %, ber. H = 5,55 %.

Es war jedoch stets ein Theil des Oxydationsproductes auch nach Zusatz von Aether zunächst nicht krystallinisch zu erhalten. Denselben konnte ich nur durch Ueberführung in seine, weiter unten zu besprechende Quecksilberchloriddoppelverbindung von der anhaftenden Schmiere befreien. Die Doppelverbindung wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, eingedampft und ergab einen Rückstand, der aus Alkohol und Aether ein krystallinisches Product lieferte, welches mit dem zuerst ausgefallenen identisch war. Ich fand, dass eine, in Folge höherer Temperatur zu schnell verlaufende Oxydation die Schmieren vermehrte und demnach die Ausbeute bedeutend beeinträchtigte.

Die Säure ist äusserst beständig und kann bei 15 mm Druck fast unzersetzt destillirt werden. Ihr Siedepunkt liegt oberhalb 360°.

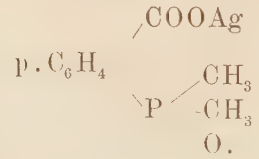
Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësaures Ammonium.



Löst man die Säure in wässrigem Ammoniak auf und lässt die Flüssigkeit im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt ein rein weisses Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Petroläther unlöslich ist. In warmem Alkohol gelöst und mit Aether bis zur eben eintretenden Trübung versetzt, scheidet sich die Verbindung bei längerem Stehen in schönen, strahlig sich anordnenden Nadeln wieder aus. Dieselben schmelzen bei 212° unter Zersetzung. Die Analyse ergab den auf obige Formel passenden Stickstoffgehalt.

Angew. Subst.: = 0,2408 g,
gef. N = 13,4 ccm,
gef. N = 6,30 %. ber. N = 6,51 %,
Barom.: 753 mm, Therm.: 20°.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësaures Silber.

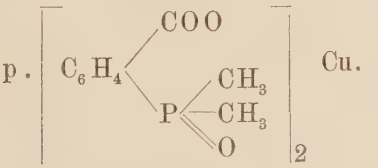


Um das Silbersalz der Säure zu erhalten, versetzte ich zunächst eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, erhielt jedoch auf diese Weise keinen Niederschlag, so dass auch das Silbersalz in Wasser sehr leicht löslich sein musste. Ich trug deshalb in die wässrige Lösung der Säure frisch gefälltes und sorgfältig aus-

gewaschenes Silberoxyd ein, bis dasselbe nicht mehr gelöst wurde, und verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne. Zur Entfernung des mit in Lösung gegangenen überschüssigen Silberoxydes versuchte ich das Salz in absolutem Alkohol aufzunehmen. Es war jedoch hierin so gut wie unlöslich. Ich löste deshalb in möglichst wenig Wasser und versetzte mit Alkohol und zuletzt mit Aether, bis eine bleibende Trübung entstand. Von dieser filtrirte ich ab. Nach einigem Stehen zeigten sich kleine, harte, farblose Krystalle, die bei 255° unter Zersetzung schmolzen. Die Silberbestimmung ergab den richtigen Silbergehalt.

Angew. Subst.: = 0,2152 g,
gef. AgCl = 0,1006 g,
gef. Ag = 35,18 %, ber. = Ag 35,40 %.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësaures Kupfer.

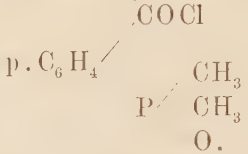


Ein Versuch, das Kupfersalz aus dem Ammoniumsalz durch Zusatz von Kupfersulfat darzustellen, zeigte wiederum die leichte Löslichkeit desselben in Wasser. Ich schlug deshalb das analoge Verfahren, wie bei der Darstellung des Silbersalzes ein.

Nachdem das Kupferhydroxyd von der Säurelösung nicht mehr gelöst wurde, und demnach alle Säure neutralisirt war, wurde die filtrirte Lösung eingedampft, wobei das Kupfersalz als blaugrüner, amorpher Rückstand vom Schmelzpunkt 223° hinterblieb. Es ist mir auch nicht gelungen, denselben in krystallinische Form überzuführen. Bei Anwendung ganz reinen Materials der Componenten ergab die Kupferbestimmung eine befriedigende Genauigkeit.

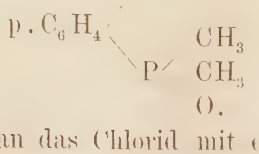
Angew. Subst.: = 0,2032 g,
gef. Cu_2S = 0,0341 g,
gef. Cu = 13,38 %, ber. Cu = 13,78 %.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzoylchlorid.



Versetzt man die Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so tritt unter starker Wärmeentwickelung eine heftige Reaction ein, indem gleichzeitig ein Strom von Salzsäuredämpfen entweicht. Es ist deshalb geboten, das Phosphorpentachlorid nur in kleinen Portionen hinzuzufügen und die Reaction, wenn nöthig, noch durch Abkühlen zu mindern. Am Schluss ist die ganze Masse dickflüssig geworden. Die Salzsäureentwickelung liess schon vermuthen, dass sich das gewünschte Chlorid gebildet haben würde. Ein Versuch, es durch fractionirte Destillation zu reinigen, misslang, indem sich das Chlorid, auch bei vermindertem Druck, zersetzte. Es wurde deshalb das Phosphoroxychlorid bei 15 mm Druck auf dem Wasserbade möglichst vollständig abdestillirt. Der im Kolben verbleibende Rückstand zeigte eine äusserst zähflüssige Consistenz und besass den charakteristischen Geruch der Säurechloride. In einer zur Analyse geeigneten Reinheit konnte das Chlorid nicht erhalten werden; ich führte es deshalb in das Anilid über, durch dessen Bildung auch die Existenz des Chlorides bewiesen war.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzanilid.

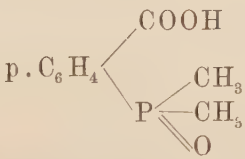


Vermischt man das Chlorid mit etwas mehr, als der

berechneten Menge Anilin, so erstarrt die ganze Masse unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem dicken Krystallbrei. Das überschüssige Anilin ist leicht durch Auswaschen mit Aether zu entfernen. Das so erhaltene Gemisch des Anilids mit salzsaurem Anilin ist in einer genügenden Menge Wasser vollkommen löslich, da das Anilid in reinem Wasser zwar so gut wie unlöslich, in einer einigermassen concentrirten salzsauren Anilinlösung dagegen ziemlich leicht löslich ist. Es wurde deshalb mit möglichst wenig Wasser die Hauptmenge des salzsauren Anilins aus dem Gemisch ausgezogen und der Rest in Alkohol gelöst. Auf Wasserzusatz scheidet sich dann das Anilid wieder aus. Eine Umkrystallisation aus etwa 30 % Alkohol liefert es in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235 °, deren Stickstoffgehalt für obige Formel der richtige war.

Angew. Subst.: = 0,3115 g,
gef. N = 14,3 ccm,
gef. N = 5,29 %, ber. N = 5,12 %,
Barom.: 758 mm, Therm.: 19 °.

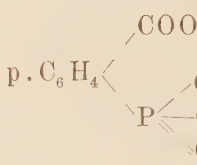
Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure-Quecksilberchlorid.



Nach längerem Stehen der mit Quecksilberchlorid versetzten, nicht allzu verdünnten Lösung der Säure krystallisirt die Doppelverbindung in schönen, rein weissen Nadeln aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und so leicht ganz rein erhalten lassen. Schmelzpunkt 154 °. Diese Doppelverbindung wurde, wie schon oben erwähnt, dazu benutzt, einen Theil der Säure von der anhaftenden Schmiere zu befreien.

Quecksilberbestimmung:
Angew. Subst.: = 0,4334 g,
gef. HgS = 0,2132 g,
gef. Hg = 42,41 %, ber. Hg = 42,65 %.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure-Goldchlorid.



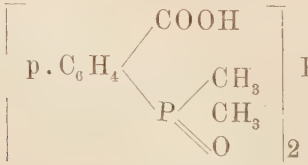
Die Verbindung, welche sich nach längerem Stehen einer mit Goldchlorid versetzten concentrirten Lösung der Säure ausgeschieden hatte, bildet schöne farblose rhombische Tafeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether unlöslich sind. Eine krystallographische Untersuchung ergab folgende Flächen:

$$OP;\ \infty\bar{P}\infty;\ \infty\breve{P}\infty.$$

Schmelzpunkt 195 °.

Goldbestimmung:
Angew. Subst.: = 0,1520 g,
gef. Au = 0,0596 g,
gef. Au = 39,21 %, ber. Au = 39,32 %.

Para-Dimethylphosphinoxydbenzoësäure-Platinchlorid.



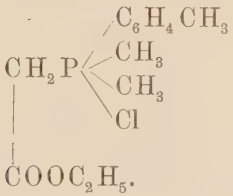
Das Platindoppelsalz scheidet sich gleichfalls erst nach längerem Stehen aus einer concentrirten Lösung beider Componenten aus. Es bildet farblose, harte Tafeln vom Schmelzpunkt 234 °.

Die Analyse ergab den für obige Formel erforderlichen Platingehalt.

Angew. Subst.: = 0,1633 g,
gef. Pt = 0,0429 g,
gef. Pt = 26,27 %, ber. Pt = 26,50 %.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester und Monochloressigsäure auf Dimethyltolylphosphin.

Salzsaurer Dimethyltolylphosphorbetainäthylester.



Vermischt man molekulare Mengen Monochloressigsäureäthylester und Dimethyltolylphosphin, so vereinigen sich beide unter starker Wärmeentwickelung zu einer trüben, zähflüssigen, klebrigen Masse, welche ich nicht in den festen Aggregatszustand überführen konnte. Um die Heftigkeit der Reaction zu mildern und demnach voraussichtlich ein reineres Product zu erhalten, verdünnte ich zunächst das Phosphin mit der 2—3fachen Menge trockenen Aethers und fügte nun den Ester hinzu.

Nach kurzer Zeit theilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere die gewünschte Verbindung sein musste. Sie war, so dargestellt, wasserhell und ziemlich dickflüssig. Nach Erneuerung der darüberstehenden Aetherschicht und fleissigem Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe, erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallpulver. Dasselbe ist in Aether vollkommen unlöslich, in Wasser und Alkohol dagegen äusserst leicht löslich und kann aus ihnen nicht umkrystallisirt werden.

Aether fällt die Verbindung aus alkoholischer Lösung in zähflüssigen, trüben Oeltropfen.

Da jedoch die Componenten von Aether leicht aufgenommen werden, so kann der Körper durch sorgfältiges Dekantiren mit wasserfreiem Aether vollkommen rein erhalten werden. So behandelt, schmilzt er bei 153° unter Zersetzung.

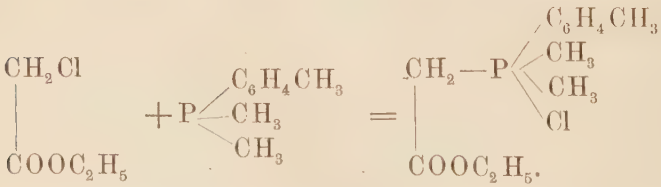
Die Verbindung ist etwas hygroskopisch, doch nicht so stark, dass eine genaue Analyse davon allzu grosse Schwierigkeiten bereitete. Die Ausführung einer solchen bestätigte vollkommen obige Formel.

Angew. Subst.: = 0,3235 g,
gef. CO_2 = 0,6715 g,
gef. H_2O = 0,2156 g,
gef. C = 56,59 %, ber. C = 56,72 %,
gef. H = 7,38 %, ber. H = 7,27 %.

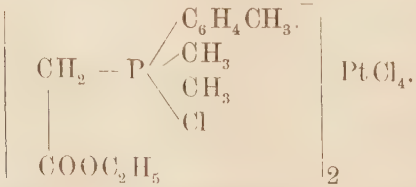
Cl-Bestimmung:

Angew. Subst.: = 0,2915 g,
AgCl = 0,1519 g,
gef. Cl = 12,89 %, ber. Cl = 12,93 %.

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Salzsaures Dimethyltolylphosphorbetainäthylester-Platinchlorid.



Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen

Lösung des Betainesters entsteht ein flockiger Niederschlag der Platindoppelverbindung von röthlich gelber Farbe, der sich aus heissem Wasser in feinen Nadeln wieder ausscheidet und bei 200° schmilzt.

Platinbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,1929 g,

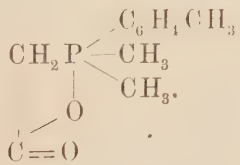
gef. Pt = 0,0419 g,

gef. Pt = 21,72 %, ber. Pt = 21,89 %.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Esters eine starke Trübung, die sich nach einiger Zeit oder beim Umschütteln an den Gefässwänden in Form einer weissen, zähklebrigen Masse absetzt. Dieselbe löst sich in heissem Wasser wohl etwas leichter, als in kaltem, scheidet sich jedoch stets in derselben Form wieder aus, so dass ich sie nicht in einem für eine Analyse geeigneten Zustande erhalten konnte.

Auch ein Goldchloriddoppelsalz entsteht beim Zusammenbringen beider Körper als bräunlich-gelbes Oel, welches nach längerem Stehen erstarrt. Beim Versuche, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren, schied sich ein Goldspiegel ab.

Dimethyltolylphosphorbetain.

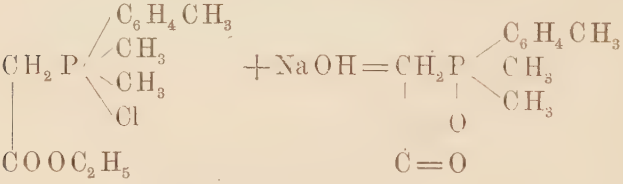


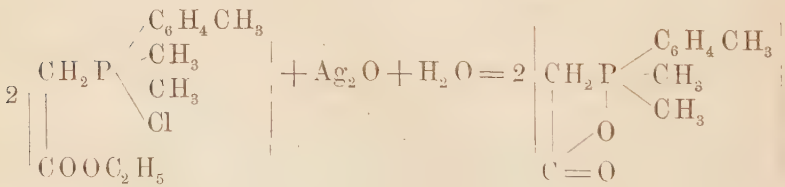
Wie ich schon in der Einleitung erwähnte, erhielt A. W. Hofmann das analoge Trimethylphosphorbetain aus dem entsprechenden salzsauren Aethylester durch Behandlung mit Silberoxyd. A. Michaelis und A. v. Gimborn dagegen fanden bei der gleichen Behandlung des salzsauren Triphenylphosphorbetainesters, dass der Essigsäurerest zugleich mit dem Halogen abgespalten und beide durch Hydroxylgruppen ersetzt

wurden. Bei gleichzeitiger Bindung dreier aliphatischen Reste hielt also der Phosphor den Essigsäurerest fester gebunden, als wenn er unter denselben Bedingungen mit drei aromatischen Gruppen vereinigt war. Das gewünschte freie Triphenylphosphorbetain erhielten die beiden letztgenannten Chemiker durch Behandeln des Esters mit Natronlauge oder Natriumcarbonat.

Der hier vorliegende salzsaure Dimethyltolylphosphorbetainester stand in Folge seines Gehaltes zweier Methyl- und einer Tolylgruppe theoretisch gewissermassen in der Mitte zwischen jenen beiden eben angeführten. Es war also nicht uninteressant, zu untersuchen, welcher von beiden Verbindungen er sich analog verhalten würde. Ich habe ihn sowohl mit Natriumcarbonat, als auch mit Silberoxyd behandelt und erzielte in beiden Fällen das gleiche Product, das sich durch seine Eigenschaften als freies Dimethyltolylphosphorbetain erwies.

Die Reactionen verlaufen folgendermassen:



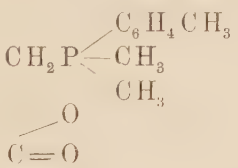


Darstellung mit Natriumcarbonat.

Da sich auf Zusatz des Alkalis in der wässrigen Lösung ein Körper nicht ausschied, so wurde dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der

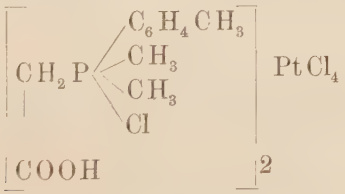
Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols hinterblieb eine strahlig krystallinische, stark hygroskopische Masse vom Schmelzpunkt 206°. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, in reinem Aether unlöslich. Eine Probe mit Silbernitrat ergab die Abwesenheit von Chlor.

Wegen seiner äusserst hygroskopischen Eigenschaften konnte ich eine genaue Analyse des Körpers nicht ausführen, doch gelang es mir, denselben mit Hilfe seiner, in salzsaurer Lösung dargestellten Platindoppelverbindung als das freie Betain von der Formel

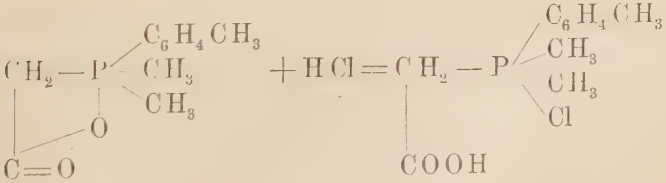


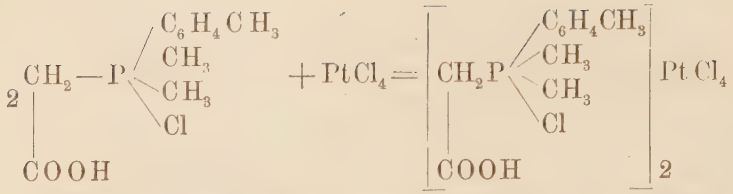
zu identificiren.

Wenn nämlich ein Körper von dieser Formel vorlag, so musste seine, in salzsaurer Lösung erhaltene Platindoppelverbindung die Formel:



besitzen, indem das Anhydrid zunächst die Elemente der Salzsäure aufnimmt und sich dann mit Platinchlorid zum Doppelsalz vereinigt:



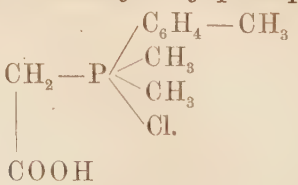


Wie ich nun weiter unten ausführlicher besprechen werde, habe ich dieselbe Verbindung auf einem anderen Wege ebenfalls erhalten und beide Körper in ihren Eigenschaften als identisch erkannt. Schmelzpunkt 220 ° unter Zersetzung.

Darstellung des Betains mit Silberoxyd.

Trägt man frisch gefälltes Silberoxyd in die wässrige Lösung des Esters ein, so bemerkt man die Einwirkung desselben schon an der sofortigen Bildung von Chlorsilber. Gutes Umschütteln und gelindes Erwärmen führt die Reaction sehr bald zu Ende. Zur Entfernung des gelösten Silberoxydes wurde das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Nach Verdampfen des letzteren hinterbleibt das freie Betain, das mit Hilfe seiner Platindoppelverbindung als dieses erkannt wurde. Schmelzpunkt 206 °.

Salzsaures Dimethyltolylphosphorbetain.



Nach Angaben von A. Michaelis und A. v. Gimborn[1] wirkt freie Monochloressigsäure auf Triphenylphosphin nicht ein. Ein Versuch mit Dimethyltolylphosphin zeigte jedoch eine ebenso heftige Reaction, wie bei Anwendung

[1] A. v. Gimborn, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

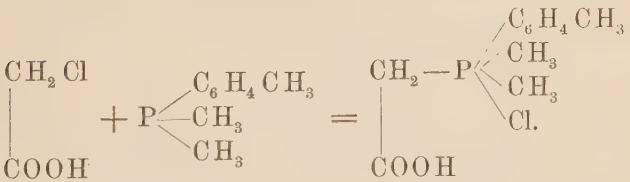
des Esters. Ich musste also auch hier zur Erlangung eines reinen Productes eine Verdünnung mit Aether vornehmen. Der Process verläuft ganz analog, nur scheint die Krystallisation des Körpers leichter einzutreten. Nach sorgfältigem Dekantiren mit wasserfreiem Aether schmilzt die Verbindung bei 172° unter Zersetzung. Die Analyse bestätigte obige Formel:

Angew. Subst.: = 0,3318 g,
gef. CO_2 = 0,6495 g,
gef. H_2O = 0,1921 g,
gef. C = 53,37 %, ber. C = 53,54 %,
gef. H = 6,43 %, ber. H = 6,50 %.

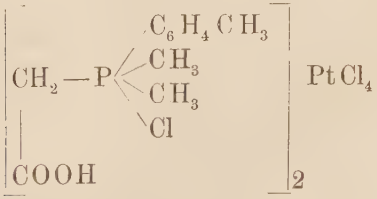
Cl-Bestimmung:

Angew. Subst.: = 0,3273 g,
gef. AgCl = 0,1892 g,
gef. Cl = 14,29 %, ber. Cl = 14,40 %.

Die Verbindung entsteht nach folgender Gleichung:



Platindoppelsalz.



Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Betains scheidet sich das Doppelsalz in fleischfarbigen Nädelchen aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, hat es den Schmelzpunkt 220° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst. = 0,2252 g,

gef. Pt. = 0,0523 g,

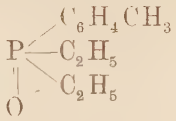
gef. Pt = 23,22 %, ber. Pt. = 23,40 %.

Wie schon oben erwähnt, konnte ich mit Hilfe dieser Verbindung die Existenz des freien Dimethyltolylphosphorbetains nachweisen.

Die Doppelverbindungen mit Quecksilber- und Goldchlorid verhalten sich denjenigen des Esters vollkommen gleich.

Durch Behandeln mit Alkali oder Silberoxyd wurde aus dem salzsauren Salz das Betain leicht in Freiheit gesetzt, das in allen seinen Eigenschaften mit dem aus dem salzsauren Ester gewonnenen identisch war.

Para-Diäthyltolylphosphinoxyd.

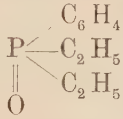


Die Oxydation des Para-Diäthyltolylphosphins mit Quecksilberoxyd wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des Dimethyltolylphosphins. Nach dem Eindampfen der von Quecksilber befreiten Lösung hinterbleibt gleichfalls ein gelbliches Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Die äusserst hygroskopischen Krystalle werden auf dem Thonteller rein weiss und haben den Schmelzpunkt 74°.

Gleich hier will ich bemerken, dass alle von mir dargestellten Derivate des Diäthyltolylphosphins eine bedeutend geringere Tendenz zur Krystallisation besassen, als die entsprechenden des Dimethyltolylphosphins. Ihr Schmelzpunkt lag stets bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur. Einige von ihnen habe ich überhaupt nicht

in festem Zustande erhalten können. Im Uebrigen waren die Eigenschaften beider Körperclassen analog.

Para-Diäthylphosphinoxyd-Quecksilberchlorid.



$$, Hg Cl_2, {}^1/_2 H_2 O.$$

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer wässrigen Lösung des Oxydes in Form eines krystallinischen Niederschlages. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 135 °.

Quecksilberbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,2934 g,

gef. HgS = 0,1455 g,

gef. Hg = 42,77 %, ber. Hg = 42,82 %.

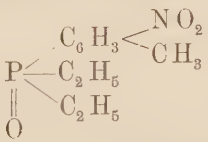
Krystallwasserbestimmung:

Angew. Subst. = 0,5282 g,

nach d. Trocknen = 0,5181 g,

Verlust = 0,0101 g = $^1/_2 H_2 O$.

Para-Diäthylnitrotolylphosphinoxyd.

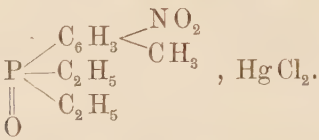


Die Nitrirung wurde ebenso, wie bei der entsprechenden Methylverbindung ausgeführt. Nach Neutralisation des verdünnten Säuregemisches mit Natriumcarbonat und Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt.

Nach Entfernung des Alkohols hinterblieb ein braunes Oel. Dasselbe ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in warmem, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther unlöslich. Auf offener Flamme erhitzt,

verpufft es. Alle Versuche, es in krystallinischer Form zu erhalten, misslangen, weshalb ich es nicht direct, sondern in seiner Quecksilberchloriddoppelverbindung analysirt habe.

Para-Diäthylnitrotolylphosphinoxyd-Quecksilberchlorid.



Aus einer wässrigen Lösung des Nitrokörpers scheidet Quecksilberchlorid ein weisses Doppelsalz ab, das aus einer heissgesättigten Lösung beim Erkalten in Nadeln anschiesst, welche bei 105° schmelzen.

Quecksilberbestimmung:

Angew. Subst. = 0,3331 g,

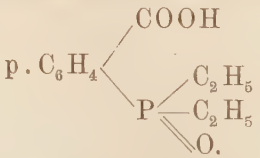
gef. HgS = 0,1508 g,

gef. Hg = 39,02 %, ber. Hg = 39,06 %.

Ein Platinchloriddoppelsalz konnte nicht erhalten werden.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der Nitroverbindung schied sich schon in der Kälte ein Goldspiegel ab.

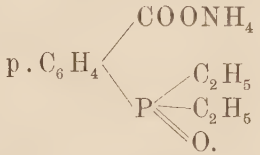
Para-Diäthylphosphinoxydbenzoësäure.



Die Oxydation des p. Diäthyltolylphosphinoxydes verläuft in derselben Weise, wie diejenige der Methylverbindung. Nach Entfernung des Braunsteins und Eindampfen der Lösung unter Salzsäurezusatz wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es konnte jedoch weder durch Concentration noch auch durch Zusatz von

Aether ein krystallinisches Oxydationsproduct erhalten werden. Dasselbe schied sich vielmehr stets als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel ab, welches nach längerem Stehen im Exsiccator eine äusserst zähe Consistenz annahm. Auch die Ueberführung in seine Quecksilberchloriddoppelverbindung, welche sich bei der entsprechenden Methylverbindung zur Entfernung der anhaftenden Schmiere so gut bewährt hatte, führte hier nicht zum Ziele. Eine Destillation bei 15 mm Druck, wobei nur geringe Zersetzung stattfand, hatte ebenfalls keine Krystallisation zur Folge. Ich habe deshalb die Säure als Ammoniumsalz analysirt. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Eisessig, in Aether, Benzol und Petroläther dagegen nicht.

Para-Diäthylphosphinoxydbenzoësaures Ammonium.



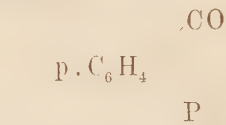
Löst man die Säure in wässrigem Ammoniak auf und lässt die Flüssigkeit im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, der von Wasser und Alkohol leicht, von Aether, Benzol und Petroläther nicht aufgenommen wird. In warmem Alkohol gelöst und mit Aether bis zur eben eintretenden Trübung versetzt, scheidet sich das Salz bei einigem Stehen in Nadeln wieder aus, welche bei 204° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst.: = 0,2180 g,
gef. CO_2 = 0,4319 g
gef. H_2O = 0,1509 g,
gef. C = 54,03 %, ber. C = 54,32 %,
gef. H = 7,68 %, ber. H = 7,40 %.

Stickstoffbestimmung:
Angew. Subst.: = 0,2336 g,
gef. N = 11,8 ccm,
gef. N = 5,84 %, ber. N = 5,76 %,
Barom.: 758 mm, Therm.: 17 °.

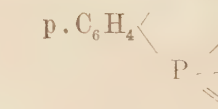
Para-Diäthylphosphinoxydbenzoylchlorid.



2,8 g Phosphorpentachlorid wurden in kleinen Portionen unter Abkühlung in 3 g der Säure eingetragen. Es löst sich unter Salzsäureentwickelung sehr schnell darin auf, so dass die Reaction in ganz kurzer Zeit beendet ist, worauf das gebildete Phosphoroxydchlorid bei 15 mm Druck auf dem Wasserbade möglichst vollkommen abdestillirt wurde. Der Rückstand war eine zähflüssige Masse vom specifischen Geruch der Säurechloride, die ich nicht weiter reinigen konnte.

Bei einem Destillationsversuche, auch unter vermindertem Druck, trat Zersetzung ein, die bei gesteigerter Temperatur bis zur Verkohlung geht. Ich versuchte deshalb, das doch jedenfalls entstandene Chlorid in das Anilid überzuführen, was mir auch vollkommen gelang. Hierdurch ist die Existenz des Chlorides hinreichend bewiesen.

Para-Diäthylphosphinoxydbenzanilid.



Das Chlorid und Anilin vereinigen sich unter lebhafter Erwärmung zu einem dicken Krystallbrei. Man

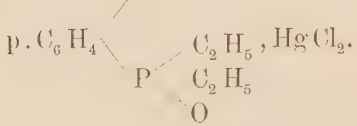
wende etwas mehr als die berechnete Menge Anilin an, damit das Chlorid vollständig in das Anilid übergeführt wird. Der Ueberschuss des Anilins ist durch Auswaschen mit Aether leicht zu entfernen. Das so erhaltene Gemisch des Anilids mit salzsaurem Anilin löst sich in nicht zu wenig Wasser vollkommen auf, so lange noch salzsaures Anilin in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Es wurde daher dieses letztere dem Gemisch durch wiederholtes Digeriren mit ganz wenig Wasser möglichst entzogen und dann der Rest in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich jetzt das Anilid wieder aus. Durch Umkrystallisation aus etwa 30 % Alkohol ist es leicht rein zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 198 °.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel:

Angew. Subst.: = 0,1914 g,
gef. N = 7,2 ccm,
gef. N = 4,87 %, ber. N = 4,65 %.
Barom.: 758 mm, Therm.: 17 °.

Para-Diäthylphosphinoxydbenzoësäure-Quecksilberchlorid.



Versetzt man eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung der Säure mit Quecksilberchlorid, so scheiden sich nach einigem Stehen schöne weisse Nadeln aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134 °.

Quecksilberbestimmung:

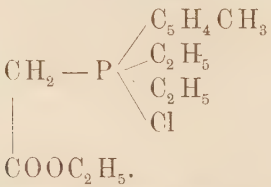
Angew. Subst.: = 0,4152 g,
gef. HgS = 0,1996 g,
gef. Hg = 40,39 %, ber. Hg = 40,24 %.

Wie schon erwähnt, habe ich den Versuch gemacht, die Säure durch Ueberführung in diese Verbindung zu reinigen und womöglich in krystallinischer Form zu erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke das Quecksilberdoppelsalz in Wasser gelöst, mit Salzsäure etwas angesäuert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelquecksilber befreite Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelbliches Oel, das jedoch auch jetzt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester und Monochloressigsäure auf Diäthyltolylphosphin.

Sowohl der Aethylester, als auch die freie Monochloressigsäure wirken auf Diäthyltolylphosphin genau in derselben Weise ein, wie auf Dimethylphosphin; auch verhalten sich die entstehenden Producte gegen Natriumcarbonat und Silberoxyd vollkommen analog.

Salzsaurer Diäthyltolylphosphorbetain-Aethylester.

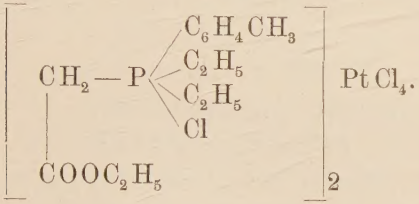


Fügt man zu einer Lösung des Diäthyltolylphosphins in der 2—3fachen Menge Aether die berechnete Menge Monochloressigsäure-Aethylester, so scheidet sich nach kurzer Zeit der Betainester als wasserhelle, dickflüssige Schicht am Boden des Gefässes aus.

Er gleicht in allen seinen Eigenschaften der entsprechenden Methylverbindung, nur ist es mir nicht gelungen, ihn in krystallinische Form überzuführen.

Analysirt habe ich ihn in seiner Platindoppelverbindung.

Salzsaures Diäthyltolylphosphorbetainäthylester-Platinchlorid.



In einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des Esters scheidet sich nach einiger Zeit die Doppelverbindung in feinen, gelben Nadeln aus. Dieselben sind aus heissem Wasser leicht umzukrystallisiren und schmelzen bei 148°.

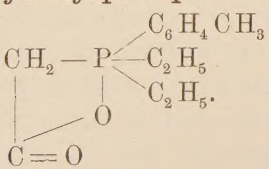
Platinbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,2735 g,

gef. Pt = 0,0569 g,

gef. Pt = 20,80 %, ber. Pt = 20,61 %.

Diäthyltolylphosphorbetain.

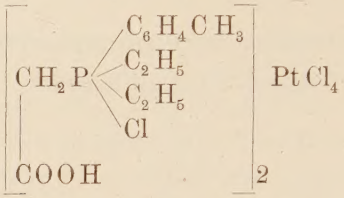


Eine wässrige Lösung des Esters wurde mit Natriumcarbonat versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des letzteren hinterbleibt eine farblose, chlorfreie, äusserst hygroskopische Masse, die im Exsiccator glasig erstarrt.

Eine entsprechende Behandlung des Esters mit Silberoxyd liefert dasselbe Product.

Die Zusammensetzung der Verbindung habe ich durch

die Analyse des in salzsaurer Lösung entstehenden Platindoppelsalzes von der Formel:



festgestellt. Dasselbe schmilzt bei 157 °.

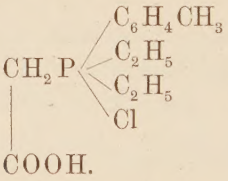
Platinbestimmung:

Angew. Subst.: = 0,2953 g,

gef. Pt = 0,0650 g,

gef. Pt = 22,01 %, ber. Pt = 21,89 %.

Salzsaures Diäthyltolylphosphorbetain.



Monochloressigsäure verbindet sich auch mit Diäthyltolylphosphin noch unter Erwärmung, weshalb es wiederum zweckmässig ist, die Einwirkung durch Verdünnung mit etwa der doppelten Menge Aethers zu mässigen. Dann verläuft die Reaction doch merklich langsamer, als beim Dimethyltolylphospin, ist aber in etwa einer Stunde beendet, indem sich das salzsaure Betain am Boden des Gefässes als wasserhelle, zähflüssige Schicht abgeschieden hat.

Ein öfteres Erneuern der darüberstehenden Aetherschicht und fleissiges Rühren mit dem Glasstabe führte die Krystallisation der Verbindung herbei. Dieselbe schmilzt bei 96 ° und ist dem oben beschriebenen salzsauren Dimethyltolylphosphorbetainäthylester isomer.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst.: = 0,2103 g,
gef. CO_2 = 0,4369 g,
gef. H_2O = 0,1412 g,
gef. C = 56,66 %, ber. C = 56,83 %,
gef. H = 7,46 %, ber. H = 7,32 %.

Cl-Bestimmung:

Angew. Subst.: = 0,2275 g,
gef. AgCl = 0,1178 g,
gef. Cl = 12,81 %, ber. Cl = 12,93 %.

Alkali oder Silberoxyd scheiden das freie Betain leicht ab.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauern Diäthyltolylphosphorbetains scheidet sich das Doppelsalz in orangegelben Flocken aus. Aus heissem Wasser krystallisirt diese Verbindung beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 157 °.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, sage ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige und bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank.